

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Запорізька політехніка»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт з дисципліни

**«ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ»**

для студентів спеціальностей
G5 «Електроніка, електронні комунікації, приладобудування та
радіотехніка», G6 «Інформаційно-вимірювальні технології»
денної й заочної форм навчання

Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни “Технологія виробництва напівпровідникових матеріалів” для студентів спеціальностей G5 «Електроніка, електронні комунікації, приладобудування та радіотехніка», G6 «Інформаційно-вимірювальні технології» денної й заочної форм навчання / Укл.: Г.В. Сніжної. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2026. – 31 с.

Укладач: Геннадій СНИЖНОЙ, проф., д-р техн. наук

Рецензент: Валентин ПОГОСОВ, проф., д-р фіз.-матем. наук

Відповідальний за випуск: Андрій КОРОТУН, доц., канд. фіз.-матем. наук, зав. кафедри ІБІН

Затверджено
на засіданні кафедри
«Інформаційна безпека
та наноелектроніка»

Протокол № 4
від «04» «лютого» 2026 р.

Рекомендовано до видання
НМК ФІБЕК
Протокол № 6
від «04» «березня» 2026 р.

ЗМІСТ

Вступ	с. 4
1 Лабораторна робота №1 «Легування кристалів при вирощуванні методом Чохральського»	5
1.1 Метод Чохральського	5
1.2 Ефективний коефіцієнт розподілу	7
1.3 Порядок виконання роботи	9
1.4 Контрольні запитання і завдання	10
2 Лабораторна робота №2 «Вирощуванні кристалів методом Чохральського при наявності легкої домішки»	11
2.1 Розподіл домішки уздовж зливка з урахуванням її випаровування із розплаву	11
2.2 Порядок виконання роботи	13
2.3 Контрольні запитання й завдання	14
3 Лабораторна робота №3 «Визначення концентрації легуючих і залишкових домішок і розрахунок їх розподілу за довжиною кристала»	15
3.1 Розрахунок концентрації легуючої домішки	15
3.2 Розрахунок маси легуючої домішки	16
3.3 Порядок виконання роботи	18
3.4 Контрольні питання і завдання	19
4 Лабораторна робота №4 «Метод подвійного капілярного тигля».....	21
4.1 Загальні відомості	20
4.2 Вирощування кристалів методом подвійного капілярного тигля	22
4.3 Порядок виконання лабораторної роботи	25
4.4 Контрольні запитання і завдання	26
5 Лабораторна робота №5 «Зонна плавка»	27
5.1 Метод зонної плавки	27
5.2 Розподіл домішки вздовж зливка при зонній плавці	29
5.3 Порядок виконання роботи	29
5.4 Контрольні запитання і завдання	29
Перелік джерел посилання	31

ВСТУП

Дисципліна «Технологія виробництва напівпровідникових матеріалів» спрямована на засвоєння студентами комплексу теоретичних і практичних знань, необхідних для вільної орієнтації в сучасному промисловому виробництві. В результаті вивчення курсу студенти мають знати фізико-хімічні основи технологічних процесів, а також ключові методи і прийоми одержання матеріалів та вміти: встановлювати взаємозв'язок між параметрами технологічного процесу та кінцевими властивостями напівпровідників. Особливості лабораторного практикуму полягають у закріпленні цих навичок. Лабораторні заняття побудовані на моделюванні умов вирощування монокристалів германію Ge та кремнію Si. В основу практикуму покладено два головні промислові методи: метод Чохральського та метод зонного плавлення. Методичні вказівки містять базові теоретичні положення та довідкові дані, необхідні для виконання розрахунків. Студентам пропонується проаналізувати вплив технологічних режимів на характер розподілу домішки вздовж злитка та визначити оптимальні умови для отримання однорідно легованих кристалів.

Для проведення розрахунків студенти використовують наведені в посібнику теоретичні й довідкові дані, самостійно визначаючи комплекс вихідних параметрів системи: коефіцієнти розподілу та дифузії домішки, геометричні характеристики (діаметр, площа), кінетичні чинники (швидкість кристалізації, обертання, випаровування), а також концентраційні параметри та параметр підживлення. Це дозволяє детально проаналізувати вплив кожного фактора на криву розподілу домішки відповідно до обраної фізико-математичної моделі.

1 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1 «ЛЕГУВАННЯ КРИСТАЛІВ ПРИ ВИРОЩУВАННІ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСЬКОГО»

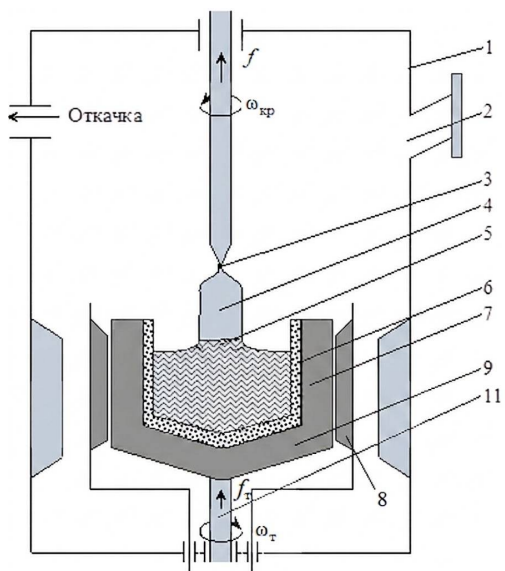
Мета роботи – проаналізувати характер розподілу домішки вздовж зливка в методі Чохральського при зміні умов вирощування; дослідити залежність коефіцієнта розподілу від параметрів технологічного процесу.

1.1 Метод Чохральського

Методи витягування кристалів із розплаву є найпоширенішими в промисловому виробництві великогабаритних монокристалів напівпровідникових і діелектричних матеріалів. Принцип витягування кристала з рідкої фази вперше запропонував німецький учений Чохральський у 1916 році. Наразі існує безліч модифікацій цієї технології, які об'єднують під загальною назвою метод Чохральського [1, 2].

Схему вирощування кристала методом витягування з розплаву наведено на рис. 1.1. Суть методу полягає у послідовному виконанні таких технологічних етапів. Підготовка та плавлення: Вихідний полікристалічний матеріал завантажують у тигель і розплавляють у герметичній камері у вакуумі або в атмосфері інертного газу. Гомогенізація та очищення: Безпосередньо перед початком росту кристала розплав витримують за температури, яка дещо перевищує температуру плавлення. Це необхідно для очищення від легких домішок, які випаровуються і конденсуються на холодних стінках робочої камери. Підготовка затравки: Затравку (монокристал із високим ступенем структурної досконалості та мінімальною густиною дислокацій, вирізаний у строго визначеному кристалографічному напрямку) прогривають над розплавом. Це запобігає тепловому удару в момент контакту з гарячою поверхнею рідини. Тепловий удар може спровокувати утворення дислокацій, які згодом проростуть у вирощуваний злиток і погіршать його якість. Поверхневі дефекти, що виникли під час механічного вирізання затравки, заздалегідь

видаляють шляхом хімічного травлення. Занурення та оплавлення: Після прогрівання затравку занурюють у розплав і частково оплавляють для усунення можливих поверхневих забруднень.



- 1 – камера зростання; 2 – оглядове вікно; 3 – затравка; 4 – монокристал;
 5 – переохолоджений стовпчик розплаву; 6 – тигель з кварцового скла;
 7 – графітовий стакан; 8 – резистивний нагрівач; 9 – система аварійного руху тигля;
 10 – пристрій підйому і обертання тигля; 11 – теплові екрани

Рисунок 1.1 – Схема установки для вирощування кристалів методом Чохральського

Формування шийки: Процес витягування починають із розрощування тонкої шийки монокристала. Її діаметр не повинен перевищувати лінійних розмірів поперечного перерізу самої затравки, а довжина зазвичай становить кілька її діаметрів.

Після прогрівання затравку занурюють у розплав і частково оплавляють для усунення можливих поверхневих забруднень. Процес витягування починають із розрощування тонкої шийки монокристала. Її діаметр не повинен перевищувати лінійних розмірів поперечного перерізу самої затравки, а довжина зазвичай становить кілька її діаметрів. Шийку формують за одночасного зниження температури

розплаву з великою лінійною швидкістю та за високих осьових градієнтів температури. Такий режим спричиняє перенасичення вакансіями зони монокристала поблизу фронту кристалізації. За умови відповідної кристалографічної орієнтації затравки це полегшує рух і вихід на бічну поверхню кристала тих дислокацій, що проросли з самої затравки. Для ефективного виведення дефектів затравку орієнтують так, щоб площини ковзання дислокацій розташовувалися під якомога більшими кутами до напрямку росту кристала. Для кубічної ґратки кремнію та германію такими площинами є щільноупаковані площини $\{111\}$. Наступною операцією після формування шийки є розрощування монокристала до номінального діаметра зливку (перехідний конус). Щоб запобігти генерації нових дислокацій через термічні напруження, кут розрощування роблять невеликим і плавним. Після досягнення заданого діаметра умови вирощування стабілізують для отримання циліндричної частини зливку (тіла кристала) постійного перерізу та високої структурної досконалості. На цьому етапі визначальними є градієнти температури в кристалі та розплаві, від яких безпосередньо залежать: форма фронту кристалізації; розміри зони конвективного переохолодження, поточний діаметр та реальна швидкість росту кристала. Після вирощування циліндричної частини заданої довжини формують зворотний конус, плавно зменшуючи діаметр кристала до мінімуму. Далі монокристал піддають повільному охолодженню: його піднімають на невелику відстань над розплавом і поступово знижують потужність нагрівача для зняття залишкових термічних напружень. Для забезпечення суворої осьової симетрії теплового поля в розплаві протягом усього циклу вирощування тигель і кристал безперервно обертають у протилежних напрямках.

1.2 Ефективний коефіцієнт розподілу

Коефіцієнтом розподілу називають відношення концентрації домішки у твердій фазі до її концентрації у рідкій фазі. Це важливий параметр металургійного процесу, який визначає характер розподілу домішки вздовж вирощуваного кристала. Розрізняють *рівноважний* k_0 і *ефективний* k коефіцієнти розподілу. Рівноважний коефіцієнт

розподілу домішки k_0 характеризує відношення концентрацій домішки в твердій і рідкій фазах за умов термодинамічної рівноваги

Коефіцієнтом розподілу називають відношення концентрації домішки у твердій фазі до її концентрації у рідкій фазі. Це один із найважливіших параметрів процесу кристалізації, який визначає характер розподілу легуючих елементів або забруднень вздовж вирощуваного монокристала. У технології напівпровідників розрізняють два види цього параметра: рівноважний коефіцієнт розподілу k_0 та ефективний коефіцієнт розподілу k . Рівноважний коефіцієнт розподілу k_0 характеризує відношення концентрації домішки у твердій фазі C_T до її концентрації в рідкій фазі C_P за умов строгої термодинамічної рівноваги на межі розділу фаз:

$$k_0 = \frac{C_T}{C_P}. \quad (1.1)$$

Домішки, які мають значення коефіцієнта розподілу менше одиниці, знижують температуру кристалізації основної речовини. Якщо коефіцієнт розподілу більше одиниці, то введення домішки збільшує температуру кристалізації [3, 4].

У реальності термодинамічно рівноважні умови не можуть бути реалізовані. Це пов'язано в першу чергу з тим, що процес кристалізації має кінцеву швидкість, коефіцієнти дифузії домішок у твердій фазі досить малі, а дифузійні процеси у твердій фазі уповільнені, внаслідок чого стан термодинамічної рівноваги на межі "тверде - рідина" не встигає встановлюватися. При малих швидкостях направленої кристалізації рівноважний коефіцієнт розподілу може описувати умови рівноваги на межі розподілу рідкої і твердої фаз. У цьому разі концентрація домішки у всьому об'ємі розплаву буде однаковою, а її концентрація в закристалізованій частині $C_T = k_0 C_P$.

Якщо швидкість кристалізації має кінцеве значення, то перед фронтом кристалізації з ростом кристала утворюється шар розплаву з ефективною товщиною δ , збагачений домішкою, якщо $k_0 < 1$, і збіднений домішкою, якщо $k_0 > 1$. За цих умов вміст домішки в закристалізованій частині зливка C_T визначатиметься концентрацією домішки в розтопі біля фронту кристалізації $C_T = k_0 C_{P0}$. Значення C_{P0} , як правило, невідоме, тому в нерівноважних умовах зв'язок між

концентраціями домішки у твердій C_T і рідкій C_p фазах здійснюють за допомогою ефективного коефіцієнту розподілу k . Під C_p тут слід розуміти концентрацію домішки в об'ємі розплаву.

Зв'язок між рівноважним k_0 і ефективним k коефіцієнтами розподілу визначають за допомогою рівнянням Бартона - Прима - Сліхтера:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)}, \quad (1.2)$$

де f – швидкість кристалізації;

δ – товщина дифузійного шару;

D – коефіцієнт дифузії домішки у рідкій фазі.

Товщину дифузійного шару δ розраховують за формулою:

$$\delta = 1,6 D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (1.3)$$

де D – коефіцієнт дифузії домішки в рідкій фазі, $\text{см}^2/\text{с}$;

v – кінематична в'язкість розплаву, $\text{см}^2/\text{с}$;

ω – швидкість обертання кристала щодо тигля, $\text{рад}/\text{с}$.

Значення δ може змінюватися від 1 до 10^{-3} см.

1.3 Порядок виконання роботи

Побудувати залежність $C_T = f(g)$ при різних швидкостях кристалізації, задаючи в розділі "Параметри" початкову концентрацію домішки у розтопі $C_0=10^{15}$ см^{-3} , рівноважне значення концентрації $C_p=0$, значення концентрації в підживленні $C_n=0$, параметр підживлення $B=1$, коефіцієнт випаровування $\alpha=0$ (домішка нелетка), площа поверхні випаровування домішки $F=10$ см^2 , діаметр кристала $D_{\text{кр}}=100$ мм. Рівноважний коефіцієнт розподілу k_0 і коефіцієнт дифузії домішки D у рідкій фазі взяти з довідників. Розрахувати значення k для різних значень швидкості кристалізації.

1.4 Контрольні запитання

1. Як вирощують кристали за методом Чохральського?
2. Які технологічні прийоми застосовують для зменшення густини дислокацій, які утворюються на початкових етапах отримання кристалів методом витягування із розплаву?
3. Поясніть, що таке "товщина дифузійного шару". Від яких параметрів технологічного процесу вона залежить?
4. Як зміниться розподіл домішки в твердій і рідкій фазах біля фронту кристалізації, якщо збільшити швидкість обертання кристала відносно тигля? Нарисуйте ці залежності для випадків $k_0 > 1$ і $k_0 < 1$.
5. Назвіть основні допущення, які використовують при виведенні розподілу домішки при спрямованій кристалізації.
6. Побудуйте розподіл домішки вздовж зливка для методу Чохральського при $k_0 > 1$ і $k_0 < 1$. Як зміниться цей розподіл, якщо збільшити: а) швидкість кристалізації, б) швидкість обертання кристала щодо тигля?
7. У скільки разів зміниться концентрація домішки в початковій частині кристала германію, легованого галієм, якщо швидкість кристалізації збільшити з 0,5 до 2,5 мм/хв?

2 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

«ВИРОЩУВАННІ КРИСТАЛІВ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСЬКОГО ПРИ НАЯВНОСТІ ЛЕТКОЇ ДОМІШКИ»

Мета роботи – дослідити вплив процесу випаровування домішки на її розподіл уздовж зливка при вирощуванні кристалів методом Чохральського; виявити умови отримання кристалів, однорідно легованих леткими домішками.

2.1 Розподіл домішки уздовж зливка з урахуванням її випаровування із розплаву

На практиці в деяких випадках необхідно легувати кристали леткими домішками (наприклад, для елементів IV групи – германію й кремнію – леткими домішками є елементи V групи – фосфор, сурма й миш'як), тому аналізуючи розподіл домішок у процесі вирощування кристала необхідно врахувати процес перерозподілу леткого компонента між розплавом і газовою фазою, що роблять за допомогою пфаннівського наближення, крім останнього про нелетючість домішки [1].

Урахування леткої домішки проводять так:

а) обміну домішкою між кристалом і газовою фазою немає;
б) обмін домішкою відбувається між розплавом і газовою фазою; газова фаза є однорідною, тобто коефіцієнт дифузії леткої домішки в газовій фазі $D_{\text{газ}} = \infty$;

в) швидкість обміну домішкою між розплавом і газовою фазою обмежується швидкістю поверхневої взаємодії, тобто кінетикою при з'єднання або від'єднання частинок, і пропорційна різниці між поточною C і рівноважною C_p концентраціями леткої домішки у розтопі.

Отже, якщо домішка летка, то процес кристалізації розплаву супроводжуватиметься не тільки перерозподілом домішки між рідкою й твердою фазами, але одночасно й її випаровуванням із розплаву. З урахуванням наближень Боомгардта рівняння матеріального балансу [1]:

$$dQ_T + dQ_p + dQ_{\text{газ}} = 0, \quad (2.1)$$

де dQ_T , dQ_p , $dQ_{\text{газ}}$ – зміна кількості атомів легуючої домішки в процесі кристалізації відповідно у твердій, рідкій і газовій фазах.

Вважаючи, що за час dt об'єм твердої фази, яка закристалізувалася, складе dV_T , запишемо рівняння матеріального балансу у вигляді:

$$C_T dV_T + CdV + VdC + \alpha F(C - C_p)dt = 0, \quad (2.2)$$

де α – лінійний коефіцієнт випаровування (коефіцієнт міжфазної взаємодії);

F – площа поверхні випаровування.

Уведемо поняття наведеного коефіцієнта випаровування k_B :

$$k_B = \frac{\alpha F}{fS} \quad (2.3)$$

і узагальненого коефіцієнта розподілу $k_{\text{заг}}$, який у випадку вирощування кристалів у вакуумі визначається як

$$k_{\text{заг}} = k + k_B, \quad (2.4)$$

де k – ефективний коефіцієнт розподілу.

З урахуванням (2.3) і (2.4) перепишемо рівняння (2.2):

$$[kC - C + k_B(C - C_p)]dg = -(1 - g) dC. \quad (2.5)$$

Беручи до уваги, що при $g = 0$ концентрація $C = C_0$, після розділу змінних і інтегрування одержимо наступний вираз для розподілу домішки по довжині кристала, легованого легкою домішкою:

$$C_T = \frac{k k_B}{k_{\text{заг}} - 1} C_p + \frac{k}{k_{\text{заг}} - 1} [(k_{\text{заг}} - 1)C_0 - k_B C_p] (1 - g)^{k_{\text{заг}} - 1}. \quad (2.6)$$

Практичний інтерес представляє вирощування кристала у вакуумі, коли $C_p=0$. Для цього варіанта легування рівняння (2.6) таке:

$$C_T = kC_0(1 - g)^{k_{\text{заг}}-1}. \quad (2.7)$$

У випадку $k_0 < 1$ домішка звичайно накопичується у розтопі з ростом кристала. Через випаровування леткого компонента його концентрація в рідкій фазі зменшується, тому розподіл домішки уздовж зливка стає більш однорідним. При $k_{\text{заг}} > 1$ процес випаровування домішки із розплаву переважає, і концентрація домішки в кристалі починає убувати з його ростом. Найцікавішим випадком отримання однорідно легуваних кристалів є метод компенсаційного випаровування. Він реалізується коли процес накопичення легкої домішки у розтопі компенсується її випаровуванням з рідкої фази. Математично цю умову записують як $k_{\text{заг}}=1$. Тоді $C_T=k C_0$, де C_0 – концентрація домішки у розтопі до початку росту кристала [1].

2.2 Порядок виконання роботи

Побудувати залежності $C_T = f(g)$ у випадку легкої домішки при різних значеннях площі випаровування F . Розшифрувати марку матеріалу, визначивши матеріал кристала легуючої домішки, питомий опір ρ і геометричні параметри, якщо вони наводяться в марці. За значенням питомого опору ρ визначте концентрацію легуючої домішки в кристалі C_T . Рівноважний коефіцієнт розподілу k_0 , коефіцієнт дифузії домішки k_0 у рідкій фазі й коефіцієнт випаровування домішки α взяти з довідників. Для побудови залежностей $C_T = f(g)$ у випадку легкої домішки необхідно ввести наступні: $C_p = 0$, $C_n = 0$, $B = 1$. Значення F розрахувати за формулою

$$F = \frac{\pi}{4} (D_{\text{тиг}}^2 - D_{\text{кр}}^2). \quad (2.8)$$

Побудувати залежність $C_T = f(g)$ у випадку легкої домішки при різних значеннях швидкості кристалізації f при $C_p=0$, $C_n=0$, $B=1$. Поверхню випаровування F розрахувати за формулою (2.8).

Звіт має містити:

- принципову схему установки для вирощування монокристалів; розрахунки початкової концентрації домішки у розтопі відповідно до матеріалу; таблиці вихідних і розрахункових даних;

- графіки розподілу легкої домішки уздовж зливка при будь-якій поверхні випаровування; графіки розподілу легкої домішки уздовж зливка при різній швидкості кристалізації та висновки.

2.3 Контрольні запитання й завдання

1. Як впливає зміна площі поверхні випаровування на розподіл легкої домішки уздовж зливка?

2. У чому проявляється вплив швидкості кристалізації на розподіл легкої домішки уздовж зливка?

3. Як визначити концентрацію носіїв заряду в кристалах кремнію, знаючи його марку?

4. Кристал кремнію вирощений за методом Чохральського, легований бором і на 20% компенсований фосфором. Запропонуйте умови вирощування монокристала з постійним питомим опором по довжині зливка.

5. Що таке режим компенсаційного випаровування? Поясніть фізичну суть процесу, його математичне обґрунтування.

6. Обчисліть діаметр тигля, який потрібен для вирощування монокристала кремнію, легованого сурмою, якщо швидкість кристалізації становить 0,2 мм/хв, а діаметр кристала 100 мм.

7. Розрахуйте швидкість кристалізації, яку слід вибрати для вирощування монокристала кремнію, однорідно легованого фосфором, якщо діаметр кристала 90 мм, діаметр тигля 200 мм, швидкість обертання кристала 80 об/хв., швидкість обертання тигля 5 об/хв.

3 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3 «ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЛЕГУЮЧИХ І ЗАЛИШКОВИХ ДОМІШОК І РОЗРАХУНОК ЇХ РОЗПОДІЛУ ПО ДОВЖИНІ КРИСТАЛА»

Мета роботи – розрахунок концентрації легуючої домішки, відповідної заданому в марці матеріалу значенню питомого опору за наявності у вихідному полікристалічному матеріалі залишкових домішок; оцінка виходу матеріалу із заданим значенням опору.

3.1 Розрахунок концентрації легуючої домішки

Концентрацію домішок у матеріалі характеризують або кількістю атомів в одиниці об'єму C_i , або в частках, або відсотках за масою y_i [1]. Перший спосіб вираження домішкового складу використовують при аналізі електрофізичних властивостей, другий - при визначенні маси легуючих домішок і для характеристики хімічної чистоти вихідних речовин і реагентів. При незначному вмісті домішок, коли можна знехтувати зміною густини основної речовини d , справедливе наступне співвідношення:

$$C_i = \frac{y_i N_A d}{M_i}, \quad (3.1)$$

де N_A – число Авогадро;

M_i – молярна маса домішкового компонента.

При вирощуванні монокристалів легуючу домішку вводять у стоп у вигляді твердофазної наважки. В окремих випадках, наприклад, в методі безтигельного зонного плавлення, домішку можна вводити в кристал з газової фази. Для розрахунку маси легуючої домішки, яка вводиться у стоп напівпровідника, необхідно знати умови вирощування монокристала, масу розплаву, вміст фонових (залишкових) домішок, умови взаємодії внаслідок взаємодії розплаву з атмосферою і тиглем [5, 6].

У складних напівпровідників, наприклад, у сполуках $A^{III}B^V$, концентрацію носіїв заряду задають у марці в якості вихідного параметра. У марці кристала германію або кремнію вказують, як правило, значення питомого опору кристала. Для германію питомий опір переводять в концентрацію носіїв заряду аналітично, для кремнію використовують спеціальні таблиці.

Якщо кожен атом легуючої домішки дає один носій заряду у відповідну зону і всі домішкові атоми повністю йонізовані, то концентрація легуючої домішки буде визначати концентрацію носіїв заряду, а отже, і питомий опір напівпровідника. При введенні у стоп двох однотипних повністю йонізованих домішок, питомий опір напівпровідника визначатиметься їх сумарним вмістом:

$$\rho = \frac{I}{e\mu_n(C_{TA_1} + C_{TA_2})}; \rho = \frac{I}{e\mu_p(C_{TD_1} + C_{TD_2})}, \quad (3.2)$$

де C_{TAi} і C_{TDi} – концентрації відповідно акцепторних і донорних домішок у кристалі.

Якщо кристал легують одночасно донорними і акцепторними домішками, то концентрація носіїв заряду, що визначає питомий опір, носитиме різницевий характер: для напівпровідника n -типу $n=C_{TD}-C_{TA}$; для напівпровідника p -типу $p=C_{TA}-C_{TD}$. У цьому разі задають ступінь компенсації $\varepsilon_n=C_{TA}/C_{TD}$ для напівпровідника n -типу електропровідності і $\varepsilon_p=C_{TD}/C_{TA}$ для p -типу. Концентрацію донорів або акцепторів можна розрахувати за допомогою рівнянь

$$C_{TD} = \frac{I}{e\mu_n\rho(1-\varepsilon_n)}; C_{TA} = \frac{I}{e\mu_p\rho(1-\varepsilon_p)}. \quad (3.3)$$

3.2 Розрахунок маси легуючої домішки

Розрахуємо кількість домішки Q_{np} , яку має містити стоп з початковим об'ємом V_0 для вирощування монокристала з питомим опором ρ .

$$Q_{\text{пр}} = C V_0 = \frac{C_T V_0}{k}, \quad (3.4)$$

де k – ефективний коефіцієнт розподілу домішки; $C_T = kC$.

Маса легуючої домішки $m_{\text{пр}}$, яку необхідно ввести у стоп, розраховують так:

$$m_{\text{пр}} = \frac{Q_{\text{пр}}}{N_A} M = \frac{C_T V_0}{k N_A} M, \quad (3.5)$$

де M – молярна маса домішки.

Взагалі, незважаючи на великий об'єм розплаву, маса домішки при малому рівні легування може становити десятки міліграмів. Уведення у стоп такої малої кількості речовини пов'язано з істотною помилкою, зумовленою похибкою зважування або втратою легуючої наважки через випаровування або окислення. Тому кристали напівпровідників найчастіше легують за допомогою лігатури. Лігатура представляє собою напівпровідниковий матеріал у вигляді полі- або монокристалу з високим рівнем легування, близьким до межі розчинності домішки [1].

Кількість домішки Q_L , яке вводиться в розплав з допомогою лігатури, має відповідати тій кількості домішки $Q_{\text{пр}}$, яке вводиться в розплав за допомогою навіски домішкового компонента,

$$Q_L = C_L V_L = \frac{C_L m_L}{d} = \frac{m_L}{d e \mu_L \rho_L}, \quad (3.6)$$

де C_L , μ_L , ρ_L – концентрація, рухливість носіїв заряду, питомий опір лігатури відповідно;

m_L , V_L – маса і об'єм лігатури,

d – щільність напівпровідника.

З виразу (3.6) отримуємо:

$$Q_{\text{пр}} = \frac{C_T V_0}{k} = \frac{C_T m_{\text{пр}}}{k d}, \quad (3.7)$$

де m_p – маса розплаву.

Прирівнюючи (3.6) і (3.7), отримуємо масу лігатури:

$$m_{\text{л}} = \frac{m_p C_{\text{T}} e \mu_{\text{л}} \rho_{\text{л}}}{k} = \frac{m_p C_{\text{T}}}{k C_{\text{л}}} \quad (3.8)$$

Маса лігатури має становити 1-3% від маси вихідного завантаження.

3.3 Порядок виконання роботи

Розшифрувати марку матеріалу, визначити геометричні параметри кристала і питомий опір. За заданим значенням частки по масі y_i визначити концентрацію фонових домішок у розтопі $C_{\text{фон}}$. Розрахувати ефективні коефіцієнти розподілу легуючих і залишкових домішок, відповідні вказаним в завданні умовам вирощування монокристала, використовуючи довідкові дані про рівноважні коефіцієнти розподілу і коефіцієнти дифузії домішки. Якщо легуюча або фонові домішки є легкою, розрахувати зміну концентрації домішки у розтопі до початку росту кристала, використовуючи лінійні коефіцієнти випаровування домішки. Вихідні і розрахункові дані для кожної домішки представити у вигляді таблиці. 3.1.

Таблиця 3.1 – Вихідні і розрахункові дані

Домішка	y_i (частка по масі)	k_0	D_2 см ² /с	δ_2 см	k	$K_{\text{и}}$	$k_{\text{об}}$	$C_{0,2}$ см ⁻³

Скласти рівняння електронейтральності і розрахувати концентрацію легуючої домішки у розтопі C_0 , яка забезпечує заданий в марці питомий опір матеріалу. Розрахувати масу легуючої домішки або лігатури для заданої маси розплаву. Побудувати залежності $C_{\text{T}}=f(g)$ для легуючих і фонових домішок для вказаних у завданні значень швидкості кристалізації f і швидкості обертання кристала щодо тигля. Для розрахунку використати розраховані значення C_0 і

дані табл.3.1. Прийняти $C_p=0$, $C_n=0$, $V=1$. Побудувати графік розподілу концентрації носіїв заряду і питомого опору по довжині кристала. Розрахувати теоретичний вихід придатного матеріалу g_T і максимальний теоретичний вихід $g_{T \max}$ для вказаних у завданні умов проведення процесу.

Звіт має містити:

- розрахунок концентрації основних і фонових домішок у кристалі і розтопі вказаної марки матеріалу, формули і приклади розрахунку;
- таблиці вихідних і розрахункових даних;
- розподіл концентрації легуючої і фонові домішок уздовж зливка;
- розподіл концентрації носіїв заряду і питомого опору по довжині зливка;
- розрахунок маси легуючої домішки або лігатури;
- розрахунок теоретичного виходу придатного матеріалу;
- висновки по роботі.

3.4 Контрольні питання і завдання

1. Які способи визначення концентрації Ви знаєте?
2. У кремній уведено 10^{-7} частки за масою домішки фосфору. Розрахуйте концентрацію фосфору в атомах на кубічний сантиметр.
3. Що таке лігатура? У якому випадку для легування монокристалів доцільно використовувати лігатуру?
4. Що таке фонові домішки? Як врахувати концентрацію фонових домішок при розрахунку умов легування кристалів?
5. Розрахуйте концентрацію акцепторних і донорних домішок у монокристалі кремнію p -типу електропровідності з питомим опором $5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, якщо ступінь компенсації становить 40%.
6. Розрахуйте масу домішки миш'яку або лігатури, яку необхідно ввести в стоп кремнію в попередньому завданні, якщо маса розплаву складає 8 кг.
7. Як врахувати випаровування летких фонових і легуючих домішок із розплаву при розрахунку розподілу легуючих домішок по довжині зливка?

8. Визначите ступінь компенсації кристала кремнію, легованого бором і миш'яком, на початку зливка і при $g=0,8$. Концентрація домішки бору у розтопі складає $C_{0B} = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, концентрація домішки миш'яку $C_{0As} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Швидкість кристалізації 1 мм/хв, швидкість обертання кристала щодо тигля 100 об/хв. Чи можлива в даному кристалі зміна типу електропровідності?

9. Як зміниться вихід придатного матеріалу при вирощуванні кристала германію, легованого галієм, якщо швидкість кристалізації збільшити від 0,5 до 5 мм/хв, а розкид параметрів складає $\beta=10\%$; 20% ? Швидкість обертання кристала щодо тигля 80 об/хв.

4 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4 «МЕТОД ПОДВІЙНОГО КАПЛІЯРНОГО ТИГЛЯ»

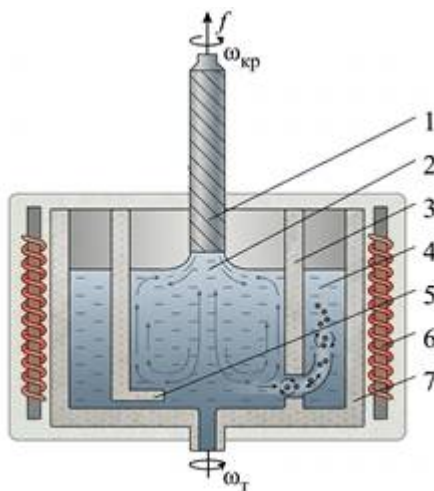
Мета роботи – моделювання умов вирощування кристалів при підживленні з рідкої фази; розрахунок режимів вирощування однорідно легованих кристалів заданої марки при підживленні як чистим розплавом, так і розплавом, який містить легуючу домішку.

4.1 Загальні відомості

Для отримання монокристалів із рівномірним розподілом домішки по всій їхній довжині у промисловому виробництві застосовують методи підживлення. Суть підживлення розплаву полягає в безперервній або порційній подачі в робочий об'єм основного компонента кристалізованої речовини, а також у цілеспрямованому введенні в рідку фазу (або виведенні з неї) атомів легуючої домішки. Залежно від впливу на загальний вміст легуючого елемента в системі, підживлення поділяють на два типи. Позитивне підживлення – спрямоване на збільшення концентрації легуючої домішки в робочому розплаві. Його здійснюють такими способами: з газової фази: за рахунок взаємодії дзеркала розплаву з парою легуючого компонента або його газоподібних сполук; механічним шляхом: через дозоване скидання в розплав наважок лігатури (сплав-майстра) або безперервне розчинення твердого стрижня високолегованого матеріалу. Негативне підживлення – спрямоване на зменшення концентрації легуючої домішки або компенсацію її накопичення під час кристалізації k_0 . Його реалізують шляхом: інтенсивного випаровування домішки з поверхні розплаву; розбавлення робочого розплаву чистою основною речовиною (підживлення чистим компонентом) або матеріалом із суттєво меншим вмістом домішки. Обов'язкова технологічна умова: Для забезпечення стабільності та керованості процесу склад підживлювального матеріалу має бути повністю незалежним від поточного складу робочого розплаву в тиглі [1].

4.2 Вирощування кристалів методом подвійного капілярного тигля

Метод подвійного капілярного тигля базується на підживленні робочого розплаву з рідкої фази. Використання методу дозволяє або істотно поліпшити однорідність розподілу домішки вздовж зливку або вирощувати однорідно леговані кристали. Схему установки для вирощування кристалів методом подвійного капілярного тигля наведено на рис. 4.1.



1 – кристал; 2 – робочий стоп; 3 – внутрішній (робочий) тигель; 4 – підживлюючий стоп; 5 – капілярний канал; 6 – резистивний нагрівач; 7 – загальний (підживлюючий) тигель

Рисунок 4.1 – Схема установки для вирощування кристалів методом подвійного капілярного тигля

Кристал росте з внутрішнього (робочого) тигля, розташованого усередині загального (підживлювального) тигля, сполученого з робочим тиглем капілярним каналом. У робочому режимі йде безперервний потік речовини через капіляр з підживлювального до робочого об'єму. Домішковий компонент в капілярному каналі

переноситься двома потоками: потоком $j_{\text{ж}}$, викликаним механічним переміщенням розплаву між сполученими посудинами

$$j_{\text{ж}} = f_{\text{п}} \Delta C, \quad (4.1)$$

і потоком $j_{\text{д}}$, зумовленим молекулярної дифузіїю домішкового компонента,

$$j_{\text{д}} = - D \frac{\Delta C}{l_{\text{кап}}}, \quad (4.2)$$

де $f_{\text{п}}$ – швидкість подачі підживлення;

ΔC – різниця між концентраціями домішки в підживлювальному і робочому об'ємах;

$l_{\text{кап}}$ – довжина капіляра;

D – коефіцієнт дифузії домішки в рідкій фазі.

Щоб зберегти склад підживлювального розплаву незалежним від складу робочого розплаву, має виконуватися умова

$$j_{\text{ж}} \gg j_{\text{д}}, \quad (4.3)$$

тобто речовина має переноситися тільки механічним потоком розплаву, а молекулярна дифузія, яка спричинює вирівнювання концентрацій домішки в робочому і підживлювальному тиглях, має бути пригнічена.

Для розрахунку розподілу домішки вздовж зливка при використанні підживлення з рідкої фази рівняння матеріального балансу

$$dQ_{\text{т}} + dQ + dQ_{\text{п}} + dQ_{\text{газ}} = 0, \quad (4.4)$$

де $dQ_{\text{т}}$, dQ , $dQ_{\text{п}}$, $dQ_{\text{газ}}$ - зміна в процесі росту кристала кількості атомів легуючої домішки відповідно в твердій, рідкій, підживлювальній і газовій фазах.

Рівняння балансу об'ємів, має враховувати надходження в робочий об'єм підживлювальної речовини, тому воно має бути записане в наступному вигляді [1]:

$$dV_T + dV + dV_{\Pi} = 0, \quad (4.5)$$

де dV_T , dV , dV_{Π} – зміна в процесі кристалізації об'єму відповідно твердої, рідкої і підживлювальної фаз.

Для характеристики об'ємних змін рідкої фази в процесі спрямованої кристалізації вводять параметр підживлення B :

$$B = - \frac{dV}{dV_T} = 1 + \frac{dV_{\Pi}}{dV_T}. \quad (4.6)$$

Для консервативних процесів $dV=0$, тому $B = 0$. Для неконсервативних процесів в загальному випадку $0 < B < 1$.

Визначимо параметр підживлення в методі подвійного капілярного тигля. Зміна об'єму твердої фази dV_T за час dt розрахуємо так:

$$dV_T = fSdt = S_{\text{спільн}} v_{\text{оп}} dt, \quad (4.7)$$

де f - швидкість кристалізації;

S - поперечний переріз кристала;

$S_{\text{спільн}}$ - перетин спільного тигля;

$v_{\text{оп}}$ - швидкість опускання розплаву в тиглях.

Враховуючи, що $k_{\text{и}} = \frac{\alpha F}{fS}$, $k_{\text{об}} = k_{\text{и}} + k$, та беручи до уваги, що

при $g=0$ концентрація домішки у розтопі $C = C_0$. За цих умов розподіл домішки вздовж зливку в методі подвійного капілярного тигля отримаємо в наступному вигляді:

$$C_T = \frac{k [C_{\Pi} (1 - B) + k_{\text{и}} C_p]}{k_{\text{об}} - B} + \frac{k [C_0 (k_{\text{об}} - B) - C_{\Pi} (1 - B) - k_{\text{и}} C_p]}{k_{\text{об}} - B} (1 - g) \frac{k_{\text{об}} - B}{B}. \quad (4.8)$$

4.3 Порядок виконання лабораторної роботи

Легування монокристалів при вирощуванні у вакуумі ($C_p=0$) з подвійного капілярного тигля при підживленні чистою речовиною ($C_p = 0$). Розшифрувати марку матеріалу, визначивши матеріал-основу кристала, легувальну домішку, питомий опір ρ і геометричні параметри, якщо вони наведені в марці. Розрахувати ефективний коефіцієнт розподілу k для заданих швидкості кристалізації f і швидкості обертання кристала щодо тигля ω , використовуючи формулу Бартона-Прима-Сліхтера.

За значенням питомого опору ρ визначити концентрацію легуючої домішки в кристалі C_T . Визначити початкову концентрацію домішки в рідкій фазі $C_0 = C_T/k$. Розрахувати параметр B для вказаних значень діаметра загального тигля. Отримані дані представити у вигляді табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Дані розрахунку завдання

k_0	k	B_1	B_2	B_3

Використовуючи отримані дані, розрахувати розподіл домішки вздовж зливку для трьох різних значень параметра підживлення B . Розрахувати режим однорідного легування в умовах підживлення чистою речовиною. Розрахункові дані навести у вигляді табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Розрахункові дані завдання

k	$D_{\text{спільн}}$	B	C_T	C_0	C_p

Звіт має містити:

- схему установки для вирощування кристалів методом подвійного капілярного тигля; розшифровку марки матеріалу;
- розрахункові і табличні дані, необхідні для розрахунку розподілу домішки вздовж зливку;
- графіки розподілу домішки вздовж зливку при підживленні

- графіки розподілу домішки вздовж зливу при підживленні речовиною, що містить легувальну домішку, при різних значеннях концентрації домішки в підживленні C_n ;
- розрахунок умов однорідного легування кристала зазначеної марки при підживленні чистою речовиною ($C_n = 0$) і речовиною, що містить легувальну домішку ($C_n \neq 0$);
- навести формули, які використовують для розрахунків, вказати розмірності всіх розраховуваних величин;
- висновки по роботі.

4.4 Контрольні запитання і завдання

- 1 Для чого використовуються методи підживлення?
- 2 Які методи підживлення з рідкої фази ви знаєте?
- 3 Які вимоги висувають до розмірів капіляра, який забезпечує незалежність складу підживлення від складу робочого розплаву?
- 4 Що таке параметр підживлення? Як розраховують параметр підживлення у методі подвійного капілярного тигля?
- 5 Чому дорівнює параметр підживлення а) в консервативних методах вирощування кристалів, б) в класичному методі Чохральського?
- 6 Яке співвідношення між концентраціями домішки в робочому і підживлювальному тиглях має дотримуватися для отримання однорідно легуваних кристалів при $k > 1$ і $k < 1$?
- 7 Як реалізувати режим однорідного легування в разі підживлення чистою речовиною?
- 8 Як розрахувати поверхню випаровування леткої домішки в методі подвійного капілярного тигля?
- 9 Чому при підживленні чистою речовиною для отримання однорідно легуваних кристалів оптимальне значення коефіцієнта розподілу домішки k складає $0,2 \div 0,5$?

5 ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5 «ЗОННА ПЛАВКА»

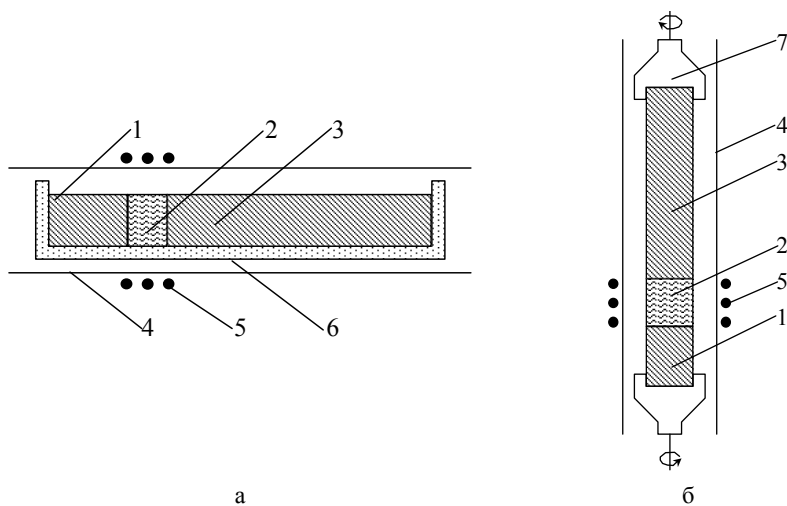
Мета роботи - моделювання умов очищення і вирощування кристалів методом зонної плавки; розрахунок режимів вирощування однорідно легованих кристалів заданої марки.

5.1 Метод зонної плавки

Метод зонної плавки (або зонного очищення) — це один із найефективніших методів глибокого очищення кристалічних речовин (напівпровідників, металів, діелектриків) та рівномірного розподілу домішок у них [1]. Отримати надчисті матеріали (наприклад, кремній чи германій для електроніки із чистотою 99.999999 %) іншими способами практично неможливо. В основі методу лежить явище сегрегації — властивість домішок по-різному розчинятися у рідкій (розплавленій) та твердій фазах матеріалу. Коли вузька розплавлена зона рухається вздовж злитка, на її передньому краї матеріал плавиться, а на задньому — охолоджується і кристалізується: Більшість домішок набагато краще розчиняються в рідкому металі, ніж у твердому. Тому, коли розплавлена зона рухається, вона буквально «вбирає» в себе бруд і тягне його за собою. В результаті кристалізації на задньому фронті зони утворюється очищений матеріал (часто у вигляді досконалого монокристалу), а всі домішки зганяються до самого кінця злитка, який потім просто відрізають. Залежно від фіксації матеріалу та його хімічної активності, використовують два підходи: Перший (рис. 5.1 а), контейнерний варіант (у тиглі). Вихідний полікристалічний злиток (чи його шматки) укладають горизонтально в довгий човник (тигель) із тугоплавкого та хімічно інертного матеріалу (кварц, графіт, силіцид або нітрид бору). Човник знаходиться всередині герметичної труби, заповненої інертним газом (аргоном, гелієм) або вакуумом, щоб гарячий матеріал не окислювався. Переваги: Можна завантажувати великі об'єми матеріалу, зокрема порошки чи дрібні шматки. Мінуси: За дуже високих температур розплав може вступати в хімічну реакцію зі

стінками самого тигля, забруднюючи матеріал знову. Другий (рис. 5.1 б), безтигельний (вертикальний) варіант. Стрижень матеріалу закріплюють вертикально за обидва кінці. Індуктор створює вузьке кільце розплаву, яке рухається вгору або вниз. Розплавлена зона утримується «на вазі» виключно завдяки силам поверхневого натягу рідкого матеріалу. Щоб зона була стабільною, її висота не повинна перевищувати певну критичну величину. Переваги: Абсолютна чистота. Оскільки розплав взагалі не торкається жодних стінок чи посудин, немає жодного ризику стороннього забруднення. Саме цим методом отримують високочистий кремній для мікросхем.

Окрім очищення, цей метод ідеально підходить для однорідного легування (введення корисних домішок). Якщо на початку злитка помістити порцію легуючої речовини і «протягнути» крізь весь злиток розплавлену зону, то завдяки стабільному процесу кристалізації домішка розподілиться по всій довжині злитка з максимальною однаковою концентрацією.



а – горизонтальне плавлення з використанням тигля; б – вертикальне безтигельне зонне плавлення; 1 – кристал; 2 – розтоплена зона; 3 - вихідний матеріал; 4 – стінки герметичної камери; 5 – високочастотний індуктор; 6 – тигель; 7 – тримач кристала

Рисунок 5.1 – Схема вирощування і очищення кристалів методом зонного плавлення

5.2 Розподіл домішки вздовж зливка при зонній плавці

Метод зонної плавки є консервативним методом, тобто методом, в якому об'єм рідкої фази не змінюється в процесі вирощування. Для розрахунку розподілу домішки вздовж зливку для цього процесу рівняння матеріального балансу можна записати [1]:

$$dQ_T + dQ + dQ_{\text{п}} + dQ_{\text{газ}} = 0, \quad (5.1)$$

де dQ_T , dQ , $dQ_{\text{п}}$, $dQ_{\text{газ}}$ – зміна кількості атомів легуючої домішки в процесі росту кристала відповідно у твердій, підживлювальній рідкій і газовій фазах.

Рівняння балансу об'ємів має враховувати надходження в робочий об'єм підживлювальної речовини і сталість об'єму рідкої фази ($V = \text{const}$, $dV = 0$), тому запишемо його в наступному вигляді:

$$dV_T + dV_{\text{п}} = 0. \quad (5.2)$$

У результаті розділення змінних та інтегрування з урахуванням того, що при $V_T = 0$ $C = C_0$, отримаємо розв'язок:

$$C_T = \frac{k(C_{\text{п}} + k_{\text{в}}C_{\text{р}})}{k_{\text{заг}}} + \frac{k(k_{\text{заг}}C_0 - C_{\text{п}} - k_{\text{в}}C_{\text{р}})}{k_{\text{заг}}} \exp\left(-k_{\text{заг}} \frac{V_T}{V_0}\right), \quad (5.3)$$

де $C_{\text{п}}$ – концентрація домішки у перетоплюваній полікристалічній заготовці, яка має перетин $S_{\text{п}}$.

5.3 Порядок виконання роботи

Проаналізувати процес проходження зони через однорідний в середньому зразок ($C_0 = C_{\text{п}}$). Побудувати розподіл легуючої домішки по довжині зливку для трьох домішок з різним значенням коефіцієнта розподілу в разі проведення процесу у вакуумі ($C_{\text{р}} = 0$).

Для нелетких домішок лінійний коефіцієнт випаровування α прийняти рівним нулю. Параметр B задати відповідно до його значення для консервативного процесу. Інші параметри технологічного процесу вказані в завданні. Для кожної домішки навести табличні значення k_0 , D , α , а також розрахункові значення k і δ .

Проаналізувати проходження легуючої зони через чистий вихідний зразок. Для того щоб задати значення C_0 , необхідно розшифрувати марку матеріалу: визначити матеріал-основу, легуючу домішку, питомий опір ρ , діаметр кристала. За значенням ρ визначити C_T , потім розрахувати значення $C_0 = C_T/k$. C_{II} прийняти рівним нулю. Параметри процесу f і ω , значення $D_{кр}$, L_0 узяти з 1 завдання.

Навести математичне обґрунтування даного методу, розрахункові значення концентрацій C_0 , C_{II} , k , k_v , $k_{зар}$ і F .

Звіт з лабораторної роботи має містити:

- схему обраного варіанту зонного плавлення ;
- отримані графіки, вихідні і розрахункові дані по кожному пункту завдання, а також формули, використані для розрахунку;
- висновки за результатами виконаної роботи.

5.4. Контрольні запитання і завдання

1. Як очищають матеріал методом зонного плавлення?
2. Як математично описати розподіл домішки уздовж зливку в методі зонного очищення? Як впливають на процес очищення швидкість руху і довжина розплавленої зони?
3. Фонові домішки бор і олово містяться у вихідному полікристалічному кремнії в однаковій концентрації. Від якої з них кремній легко очистити методом зонного плавлення?
4. Як розраховують кінцеву кількість проходів розплавленої зони? Чому кількість проходів обмежена?
5. Як вирощують монокристали кремнію великого діаметру методом зонного плавлення?

Перелік джерел посилання

1. Курило І. В., Губа С. К. Основи технології напівпровідникових матеріалів : навчальний посібник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. 240 с.

2. Спосіб отримання знебарвлених кристалів $PbMoO_4$: пат. 22634 Україна : С30В 15/00 С30В 29/32 (2006.01) : № а 2019 05585; заявл. 23.05.2019; опубл. 10.12.2019. Бюл. № 23. 6 с.

3. Mukhachev A., Yelatontsev D., Kharytonova O., Snizhnoi H. Functional materials based on high-purity zirconium compounds for applications in alternative energy // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2024. Vol. 1348. 012024.

4. Панченко Т. В., Трубіцин М. П., Бочкова Т. М., Крузіна Т. В. Функціональні та інтелектуальні матеріали. Дніпропетровськ : ДНУ, 2014. 85 с.

5. Прокопів, В. В. Матеріали електронної техніки. Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2009. 288 с.

6. Бурик, І. П. Технологічні основи виготовлення елементів напівпровідникових інтегральних мікросхем. – Суми : Сумський державний університет, 2015. 65 с.